



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Luigi Di Dio  
Application No. : 10/666,918  
Filed : September 18, 2003  
For : METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR  
ELECTRONIC DEVICES

Examiner : Phuc T. Dang  
Art Unit : 2818  
Docket No. : 856063.751  
Date : April 8, 2005

Mail Stop Amendment  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

RULE 131 DECLARATION

Commissioner for Patents:

I, Luigi Di Dio, residing at Via Mandra, 33, Catania, Italy, declare as follows:

I am an original and first inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought for the application identified above.

I was in possession of the invention defined by the claims of the application identified above ("the present application") prior to August 29, 2002. In particular, I conceived of the claimed invention prior to August 29, 2002 and diligent steps were taken to reduce the invention to practice between August 29, 2002 and September 18, 2002. My understanding is that Italian Patent Application No. MI2002A001985 was filed on September 18, 2002, is directed to the claimed invention, and is the basis of a priority claim in the present application.

Attached as Exhibit A is a letter dated June 25, 2002 from the Intellectual Property Department of STMicroelectronics S.r.l., which is the assignee of the present

application, to M. Zardi & Co. S.A., a firm of patent agents. Attached to the letter was and is a patent proposal provided by me to the STMicroelectronics Intellectual Property Department, which describes the invention and is dated prior to August 29, 2002. Attached as Exhibit B is an English translation of those portions of the patent proposal that were written in Italian.

I assisted Dr. Umberto Zambardino, a patent agent associated with M. Zardi & Co. S.A. to help diligently prepare the above-referenced Italian application for filing on September 18, 2002.

As can be seen from the patent proposal, the figures included in the patent proposal are almost identical to those included in the present application to illustrate the invention. Further, the text included in the patent proposal fully supports the recitations in the claims of the present application. Together, the text and figures of the patent proposal show that I conceived of the invention prior to August 29, 2002.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

28-04-2005  
Date

Luigi Di Dio  
Luigi Di Dio

701 Fifth Avenue, Suite 6300  
Seattle, Washington 98104-7092  
Phone: (206) 622-4900  
Fax: (206) 682-6031

573560\_1.DOC



**RICEVUTO**

**- 1 LUG. 2002**

**Intellectual Property  
Department - Europe**

tel 603.5415 - fax 603.5204  
STMicroelectronics Srl  
I 20041 Agrate Brianza  
Via C. Olivetti, 2  
Tel. +39 039 603.1 linea passante  
Fax +39 039 6035700  
www.st.com

**Spett.Le  
M. ZARDI & Co. S.A.  
Via Pioda 6  
CH6900 LUGANO**

Ns. Rif.: **02-CT-115/DP**

Agrate, 25/06/2002

Oggetto: Deposito di una domanda di brevetto a nome  
**STMicroelectronics Srl**

Inventori:  
**DI DIO Luigi**

Vi preghiamo di depositare, utilizzando la documentazione  
allegata, una domanda di Brevetto Italiano per una invenzione  
relativa a

**METODO PER L'UTILIZZO DI RESIST CHE OPERANO NEL PROFONDO  
ULTRAVIOLETTO (LAMBDA= 248nm) NELLE APPLICAZIONI CON  
ATTACCHI "WET" MEDIANTE SOLUZIONI ACIDE**

Sarebbe auspicabile che il deposito avvenisse entro il  
**30/7/02**

in quanto esiste possibilita' di divulgazione dell'invenzione.

Per ulteriori informazioni, tecniche vogliate mettervi in  
contatto con gli inventori, presso i laboratori.

Con l'occasione, Vi porgiamo i nostri migliori saluti.

STMicroelectronics S.r.l.

cc: inventori

**EXHIBIT A**

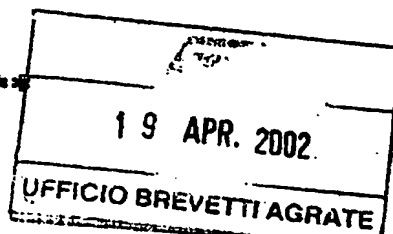


®

02-CT-115

## PATENT PROPOSAL

\*\*\* CONFIDENTIAL \*\*\*

**Descriptive Title of Invention:**

Metodo per l'utilizzo di resist che operano nel profondo ultravioletto ( $\lambda=248$  nm) nelle applicazioni con attacchi "wet" mediante soluzioni acide.

**Inventor(s):**

1) First Name: Luigi Family Name: Di Dio

Private Address: Via Mandra' 33, 95124 Catania

Employer: ST X Corimme z Site: M5 - Catania

Other z Address: Stradale Primosole 50, 95121 Catania

Group: Division: CRD Cost-Center: 5080 CID: 127126

Tel: 095/7402305 Fax: 095/7405740

2) First Name: Family Name:

Private Address:

Employer: ST z Corimme z Site:

Other z Address:

Group: Division: Cost-Center: CID:

Tel: Fax:

3) First Name: Family Name:

Private Address:

Employer: ST z Corimme z Site:

Other z Address:

Group: Division: Cost-Center: CID:

Tel: Fax:

4) First Name: Family Name:

Private Address:

Employer: ST z Corimme z Site:

Other z Address:

Group: Division: Cost-Center: CID:

Tel: Fax:

## PROPOSTA DI BREVETTO

*Metodo per l'utilizzo di resist che operano nel profondo ultravioletto ( $\lambda=248$  nm) nelle applicazioni con attacchi "wet" mediante soluzioni acide*

Autore: Luigi Di Dio

### Introduzione

I resist che operano nel profondo ultravioletto ( $\lambda=248$  nm), denominati "Deep UV", a differenza dei resist "i-line" ( $\lambda=365$  nm), mostrano una particolare sensibilit  verso quegli attacchi che utilizzano soluzioni acquose (attacchi "wet") a base di acidi. Tale sensibilit  si manifesta con una perdita di adesione tra il resist e il substrato durante il processo di attacco.

### Campo di applicazione

Il metodo proposto permette l'utilizzo di resist Deep UV nei processi di attacchi effettuati mediante soluzioni acide.

### Stato dell'arte

La continua diminuzione delle dimensioni dei dispositivi elettronici e le sempre pi  tirate regole di layout, fanno s  che molti livelli litografici, storicamente considerati "non critici", comincino a diventare critici in termini di CD e overlay. Anche i livelli di mascheratura dove sono previsti attacchi wet con soluzioni acide, si stanno aggiungendo a questo gruppo di "nuove" maschere critiche. La maggiore stabilit  e il miglior controllo del processo richiesti impongono, quindi, anche su questi livelli, l'utilizzo di attrezzature di nuova generazione, come le macchine di esposizione che lavorano nel profondo ultravioletto ( $\lambda=248$  nm). Di conseguenza anche i resist sensibili a questa lunghezza d'onda, denominati Deep UV stanno sostituendo a poco a poco i resist "i-line". Tuttavia, per problemi di integrazione di processo, non tutti i livelli dove sono previsti attacchi wet possono essere processati con i resist Deep UV. Infatti nel caso di attacchi wet particolarmente aggressivi, questi nuovi materiali hanno mostrato una particolare sensibilit  che si manifesta con una perdita di adesione tra resist e substrato. Tra i parametri che determinano tale fallimento due sono le cause che contribuiscono pi  degli altri:

- a) Tipologia della resina e meccanismo di sviluppo del resist a "248 nm".

L'adesione tra resist e substrato   in gran parte promossa da tutti quei gruppi presenti nel polimero che in qualche modo possono formare dei legami con il substrato. Tra questi sicuramente i gruppi OH e tutti i gruppi che presentano una certa polarit  giocano un ruolo fondamentale.

Nel caso dei resist Deep UV, l'adesione con il substrato   affidata, oltre ai pochi gruppi OH presenti nel polimero (derivato dal polidrossistirene), in gran parte anche al gruppo  $\text{OCO}_2$ .

Durante il PEB (Post Exposure Bake), nelle zone esposte, il gruppo  $\text{OCO}_2$  viene attaccato dagli ioni  $\text{H}^+$ , generati durante l'esposizione, per formare un composto solubile in una soluzione basica denominata sviluppatore (Fig.1).

Il gruppo  $\text{OCO}_2$ , in realtà, reagisce facilmente con diversi acidi già a temperatura ambiente e durante il processo wet può reagire anche con gli ioni  $\text{H}^+$  della soluzione di attacco.

b) idrofilità del substrato.

L'idrofilità del substrato promuove la diffusione della soluzione acida all'interfaccia tra resist e substrato facilitando lo svolgimento della reazione di attacco anche nelle zone non esposte. La perdita di adesione resist/substrato diviene inevitabile in quanto anche il resist, a causa della labilità del gruppo  $\text{OCO}_2$  in presenza di acidi, non può più garantirla venendo a mancare uno dei promotori.

Attualmente, per promuovere l'adesione dei resists con i substrati, la superficie di quest'ultimi viene trattata con HMDS (hexamethyldisilazane). Purtroppo però anche questo trattamento si rivela inefficace con resists Deep UV quando si ha a che fare con attacchi wet acidi particolarmente aggressivi.

### Descrizione dell'invenzione

Il metodo proposto consiste nel depositare, sopra il substrato che si vuole attaccare, un materiale idrofobo che sfruttando la sua bassa bagnabilità, evita che la soluzione acida si inserisca all'interfaccia con il resist e attacchi sia il substrato che il polimero a svantaggio dell'adesione tra i due.

Il materiale idrofobo viene depositato su tutto il wafer e poi rimosso dalle zone sviluppate dove si intende effettuare l'attacco wet.

Tra i diversi materiali che possono essere utilizzati per questo scopo il Bottom Anti Reflective Coating (BARC) offre notevoli vantaggi rispetto agli altri candidati per i seguenti motivi:

- facilita di deposizione che può essere effettuata durante il normale processo litografico;
- facilita di rimozione;
- miglioramento delle performance del resist in termini di risoluzione e controllo delle dimensioni critiche.

In Fig.2 è riportata la rappresentazione schematica del metodo proposto.

## Conclusioni

Con il continuo rimpicciolimento dei dispositivi elettronici, le regole di layout stanno diventando sempre più tirate anche per quei livelli considerati "non critici" come quelli dove sono previsti attacchi wet. L'utilizzo di nuove attrezzature di esposizione che lavorano nel profondo ultravioletto garantiscono, per questi "nuovi" livelli critici una maggiore stabilità di processo e un miglior controllo sia del CD che dell'overlay. Per questo motivo, un numero crescente di livelli di mascheratura viene processato con resists Deep UV a scapito dei resist i-line.

La perdita di adesione con il substrato, però, ne impedisce l'utilizzo su livelli dove sono previsti attacchi wet particolarmente aggressivi. In questa proposta di brevetto è stato presentato un metodo che permette l'utilizzo di questi nuovi resist anche con attacchi mediante soluzioni acide.

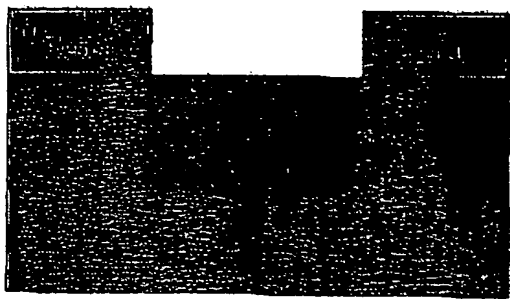
Durante il PEB (Post Exposure Bake) il gruppo  $\text{OCO}_2$  viene attaccato dagli ioni  $\text{H}^+$ , generati durante l'esposizione, per formare un composto solubile in una soluzione basica (sviluppatore). Gli stessi ioni  $\text{H}^+$ , rigenerati come prodotto della reazione, permettono, quindi, alla stessa di procedere a catena fin tanto che il resist viene mantenuto in stufa. In questo modo vengono differenziate le zone esposte e non.





**Fig.2. Rappresentazione schematica del metodo proposto.**

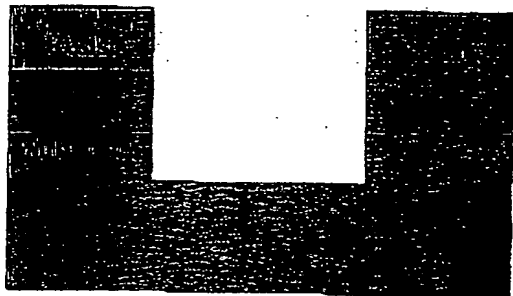
**1) Durante il processo litografico viene depositato il BARC mentre il resist viene esposto e sviluppato.**



**2) Prima dell'attacco wet il BARC viene rimosso con un attacco in plasma dalle zone che si intendono attaccare in wet.**



**3) Il substrato viene attaccato in wet.**





02-CT-115

# ***Metodo per l'utilizzo di photo-resist "deep UV" negli attacchi "wet"***

\_\_\_\_\_ STMicroelectronics \_\_\_\_\_

# Introduzione

## *L'esigenza*

- I limiti di controllo sempre piu' stringenti per CD e Overlay nelle nuove tecnologie rendono necessario l'utilizzo della litografia "deep UV" anche su livelli di mascheratura dove sono previsti attacchi wet.

## *Il problema*

- La perdita di adesione durante attacchi wet "aggressivi" dovuta alle caratteristiche del photo-resist "deep UV" e all'idrofilia del substrato.

## *La soluzione*

- Utilizzo di un film idrofobo (per es. BARC) tra photo-resist e substrato.



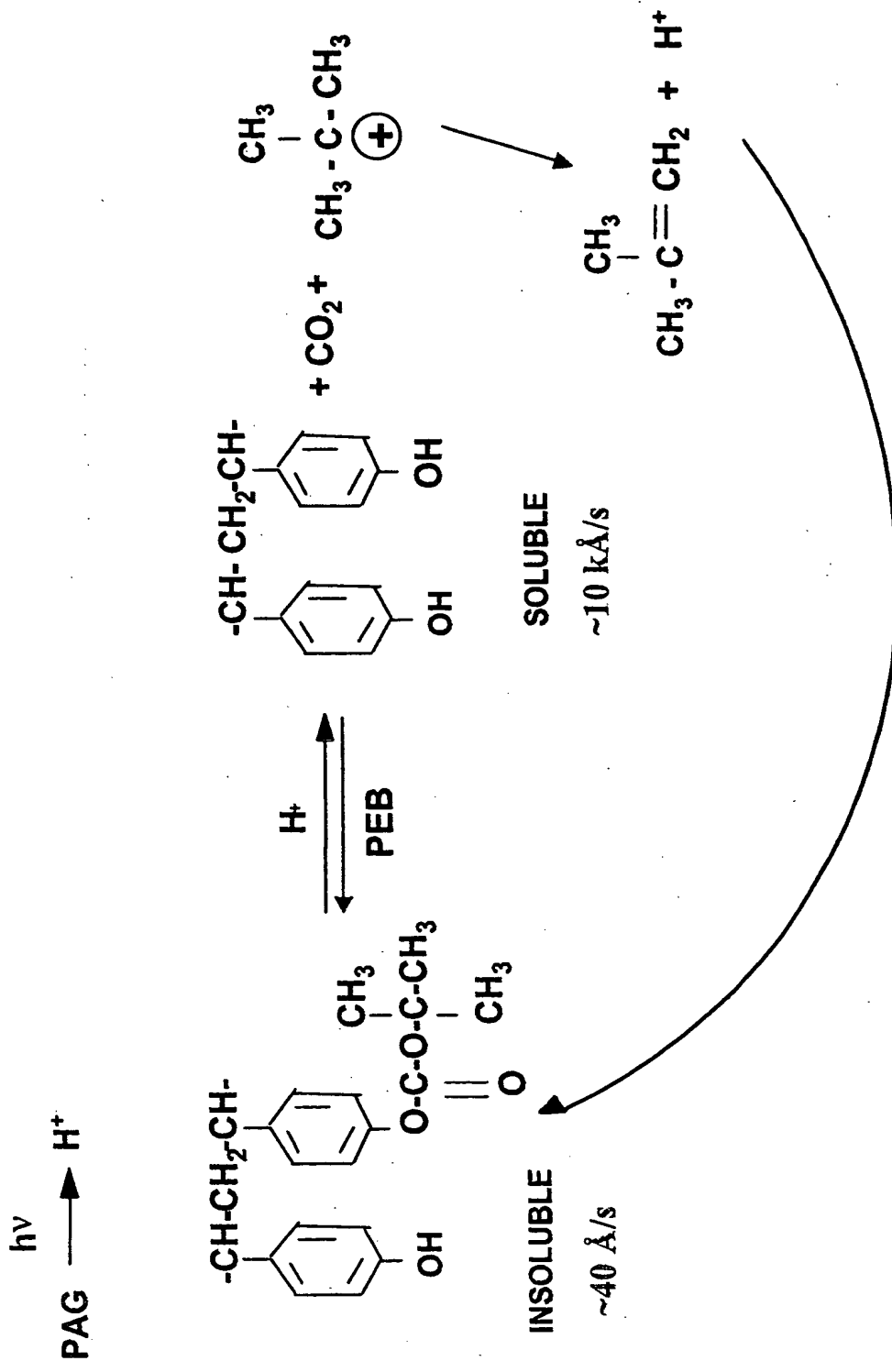
# **Perdita di adesione: le cause**

Il fallimento di adesione tra photo-resist “deep UV” e substrato e’ causato principalmente dalla combinazione di due fattori:

- Caratteristiche del photo-resist
  - tipologia della resina (pochi gruppi promotori di adesione)
  - meccanismo di sviluppo (reattività’ dei promotori in presenza di acidi)
- Idrofilia del substrato

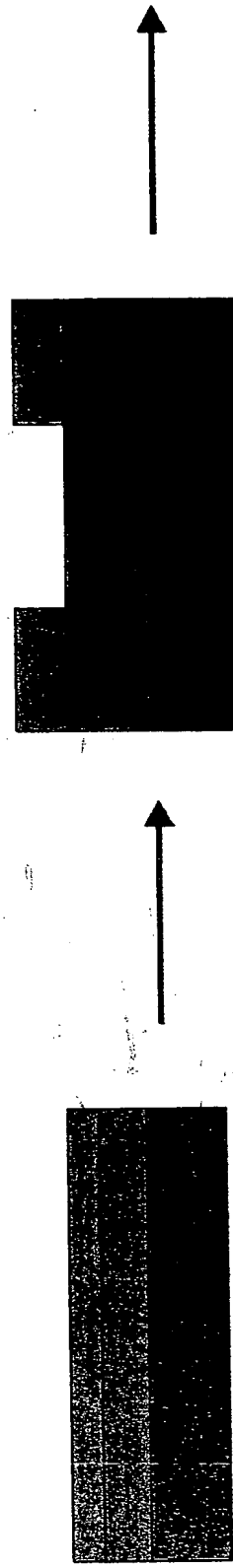


# Meccanismo di sviluppo dei resist "deep UV"



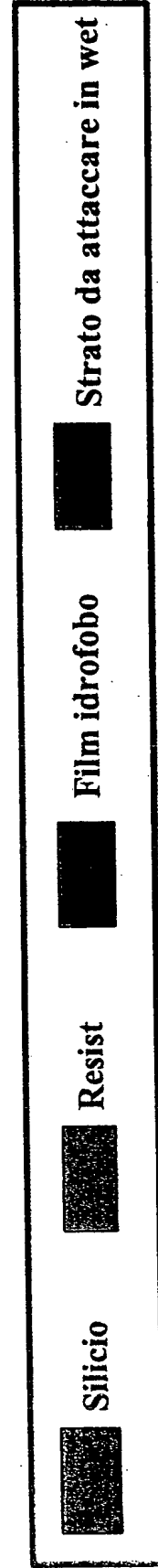
# Soluzione proposta

L'utilizzo di un film idrofobo tra photo-resist e substrato che limiti la diffusione della soluzione di attacco all'interfaccia.

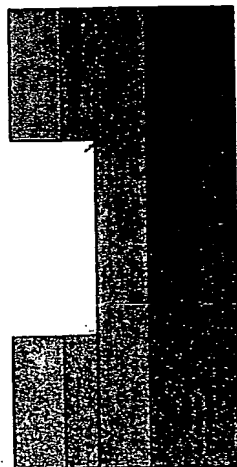


1) Deposizione del film idrofobo

2) Processo litografico



# Soluzione proposta (cont.)



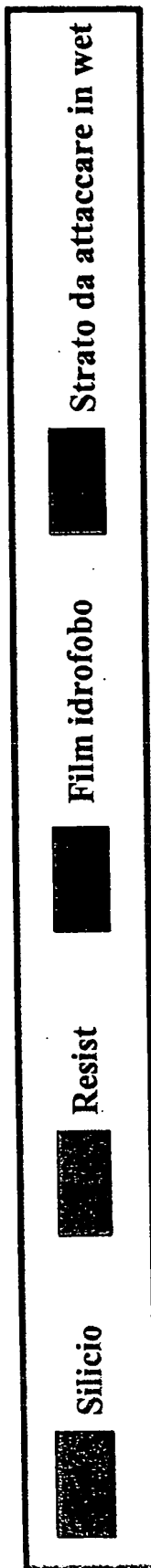
3) Rimozione Dry del film idrofobo



4) Attacco wet



5) Rimozione del resist e del film idrofobo

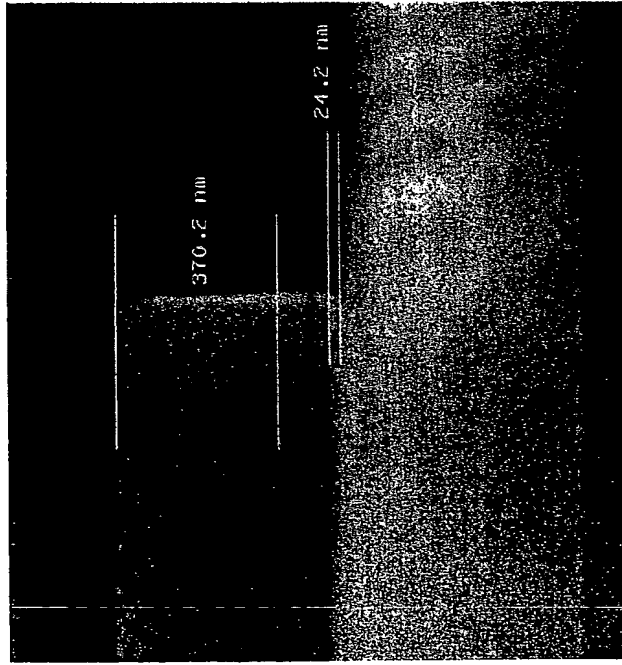


# Esempi di film idrofobici utilizzabili

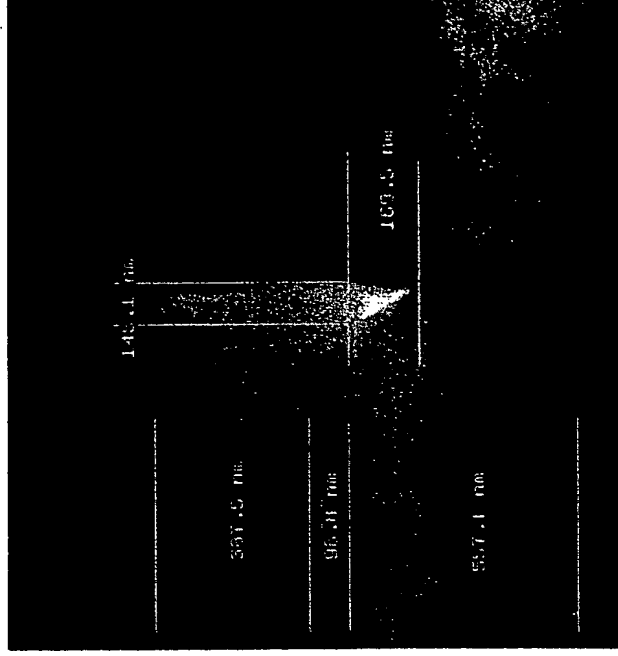
- poly(methylmethacrylate) *BARC*
- poly(tetrafluoroethylene)
- poly(ethylene)
- poly(styrene)
- poly(vinylchloride)
- ....



# Verifica su Silicio



“Deep UV” photo-resist dopo attacco  
wet di 120 Å di SiO<sub>2</sub> con HF



“Deep UV” photo-resist dopo attacco  
wet di 1500 Å di SiO<sub>2</sub> con BOE

# Conclusioni e Vantaggi

- Possibilità' di utilizzo della litografia "deep UV" anche su livelli che richiedono attacchi wet.
- Facile integrabilità' della soluzione proposta nei flussi di processo convenzionali.



ST®

Received July 1, 2003

Intellectual Property Department – Europe  
Tel. 603.5415 – fax 603.5204  
STMicroelectronics S.r.l.  
I-20041 Agrate Brianza  
Via C. Olivetti, 2  
Tel. +39 039 603.1 switchboard  
Fax +39 039 6035700  
www.st.com

Messrs.  
M. ZARDI & Co. S.p.A.  
Via Pioda 6  
CH 6900 Lugano

Our Ref.: 02-CT-115/DP

Agrate, 25/06/2002

Re: Filing of a patent application in the name of STMicroelectronics S.r.l.

Inventors: DI DIO Luigi

We ask you to file, by using the enclosed documentation, an Italian patent application for invention relating to

METHOD FOR USING RESISTS OPERATING IN THE DEEP ULTRAVIOLET (LAMBDA = 248 nm) IN THE APPLICATIONS WITH “WET” ETCHINGS BY MEANS OF ACID SOLUTIONS

It would be desirable that the filing would be done within

30/07/02

since there exists the possibility of the invention disclosure.

For further technical information, please, get in touch with the inventors, at the laboratories.

On the occasion, we wish you our best regards.

STMicroelectronics S.r.l.  
Signature

cc: inventors

(on bottom data relative to STMicroelectronics S.r.l. as corporation)

EXHIBIT B

ST®

PATENT PROPOSAL

02-CT-115

CONFIDENTIAL

April 19, 2002  
Patent Office Agrate

Descriptive Title of Invention:

METHOD FOR USING RESISTS OPERATING IN THE DEEP ULTRAVIOLET ( $\lambda = 248$  nm) IN THE APPLICATIONS WITH "WET" ETCHINGS BY MEANS OF ACID SOLUTIONS

Inventor(s):

(omissis since it is in English)

## PATENT PROPOSAL

Method for using resists operating in the deep ultraviolet ( $\lambda = 248$  nm) in the applications with "wet" etching by means of acid solutions

Author: Luigi Di Dio

### Introduction

The resists operating in the deep ultraviolet ( $\lambda = 248$  nm), called "Deep UV", differently from the "i-line" resists ( $\lambda = 365$  nm), show a particular sensitivity towards those etchings using acid-based aqueous solutions ("wet" etchings). Such sensitivity shows itself with a loss of adhesion between the resist and the substrate during the etching process.

### Field of application

The proposed method allows the use of Deep UV resist in the etching processes carried out by means of acid solutions.

### State of the art

The continuous decrease of the dimensions of electronic devices and the narrower and narrower layout rules, sees to it that many lithographic levels, historically considered "non critical", start to become critical in terms of CD and overlay. Also the masking levels where wet etchings with acid solutions are provided, are being added to this group of "new" critical masks. The required process major stability and best control of the process thus impose, also on these levels, the use of new generation tools, such as exposure machines working in the deep ultraviolet ( $\lambda = 248$  nm). In consequence, also the resists being sensitive to this wave length, called Deep UV, are, little by little, substituting the "i-line" resists. However, due to process integration problems, not all the levels where wet etchings are provided can be processed with the Deep UV resists. In fact, in the case of particularly aggressive wet etchings, these new materials have shown a particular sensitivity which shows itself with a loss of adhesion between resist and substrate.

Among the parameters which determine such failure the causes contributing more than others are two:

a) Typology of the resin and development mechanism of the resist at "248 nm".

The adhesion between resist and substrate is mainly promoted by all those groups present in the polymer which, in some way, can form some links with the substrate. Among these ones the OH groups and all the groups having a certain polarity surely play a fundamental role.

In the case of the Deep UV resists, the adhesion with the substrate is given, besides to the few OH groups present in the polymer (derived from the poly-hydroxy-styrene), mainly also to the  $\text{OCO}_2$  group.

During the PEB (Post Exposure Bake), in the exposed areas, the group  $\text{OCO}_2$  is etched by the ions  $\text{H}^+$ , generated during the exposure, to form a soluble compound in a basic solution called developer (Fig. 1).

The group  $\text{OCO}_2$ , in reality, easily reacts with different acids already at environment temperature and during the wet process it can react also with the ions  $\text{H}^+$  of the etching solution.

#### b) Hydrophilicity of the substrate

the hydrophilicity of the substrate promotes the diffusion of the acid solution at the interface between resist and substrate facilitating the performance of the etching reaction also in the non exposed areas. The loss of adhesion resist/substrate becomes inevitable since also the resist, due to the lability of the group  $\text{OCO}_2$  in presence of acids, cannot ensure it any more failing one of the promoters.

Currently, for promoting the adhesion of the resists with the substrates, the surface of these latter is treated with HMDS (hexamethyldisilazane). Unfortunately, however, also this treatment reveals to be inefficient with Deep UV resists when there are particularly aggressive acid wet etchings.

#### Description of the invention

The proposed method consists in depositing, on the substrate to be etched, an hydrophobic material which, by exploiting its low wettability, avoids that the acid solution inserts itself at the interface with the resist and etches both the substrate and the polymer to the disadvantage of the adhesion between the two.

The hydrophobic material is deposited on the whole wafer and then removed from the developed areas where the wet etching is to be performed.

Among the different materials which can be used for this aim the Bottom Anti Reflective Coating (BARC) offers remarkable advantages with respect to the other candidates for the following reasons:

- deposition easiness which can be performed during the normal lithographic process;
- removal easiness
- improvement of the resist performance in terms of resolution and control of the critical dimensions.

Fig. 2 reports the schematic representation of the proposed method.

#### Conclusions

With the continuous reduction in size of the electronic devices, the layout rules are becoming narrower and narrower also for those levels considered “non critical” such as those where wet etchings are provided. The use of new exposure tools working in the deep ultraviolet ensure, for these “new” critical levels a major process stability and a better control both of the CD and of the overlay. For this reason, an increasing number of masking levels is processed with Deep UV resists to the disadvantage of the i-line resists.

The loss of adhesion with the substrate, however, forbids the use on levels where particularly aggressive wet etchings are provided. In this patent proposal a method has been proposed which allows the use of these new resists also with etchings by means of acid solutions.

Fig. 1 Development mechanism of the Deep UV resist ( $\lambda=248$  nm).

Under the effect of the light ( $\lambda=248$  nm) the Photoacid Generator (PAG) which is the photoactive compound, generates ions  $H^+$ .

During the PEB (Post Exposure Bake) the group  $OCO_2$  is etched by the ions  $H^+$ , generated during the exposure, to form a soluble compound in a basic solution (developer). The same ions  $H^+$ , regenerated as product of the reaction, thus allow the same to proceed chain-wise while the resist is maintained in heater. In this way, the exposed and non exposed areas are differentiated.

Figure:

insolubile = insoluble

solubile = soluble

**Fig. 2 Schematic representation of the proposed method**

- 1) During the lithographic process the BARC is deposited while the resist is exposed and developed.**
- 2) Before the wet etching the BARC is removed with a plasma etching from the areas which are to be wet etched.**
- 3) The substrate is wet etched**

ST

02-CT-115

Method for the use of “deep UV” photo-resist in the “wet” etchings

STMicroelectronics



## Introduction

### The need

The narrower and narrower control limits for CD and Overlay in the new technologies make the use of the “deep UV” lithography necessary also on masking levels where wet etchings are provided.

### The problem

The loss of adhesion during “aggressive” wet etchings due to the characteristics of the “deep UV” photo-resist and to the hydrophilicity of the substrate.

### The solution

Use of an hydrophobe film (i.e. BARC) between photo-resist and substrate.

Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST

Loss of adhesion: the causes

The failure of adhesion between “Deep-UV” photo-resist and substrate is mainly caused by the combination of two factors:

characteristics of the photo-resist

- typology of the resin (a few adhesion promoter groups)
- development mechanism (reactivity of the promoters in the presence of acids)

hydrophilicity of the substrate

Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST

**Development mechanism of the “Deep UV” resists**

### **Proposed solution**

The use of an hydrophobous film between photo-resist and substrate which limits the diffusion of the etching solution at the interface.

- 1) Deposition of the hydrophobe film
- 2) Lythographic process

Silicon Resist Hydrophobe film Layer to be wet etched

Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST

**Proposed solution (cont.)**

- 3) Dry removal of the hydrophobe film**
- 4) Wet etching**
- 5) Removal of the resist and of the hydrophobe film**

**Silicon Resist Hydrophobe film Layer to be wet etched**

**Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST**

### Examples of usable hydrophobe films

- Poly(methylmethacrylate)
- Poly(tetrafluorethylene)
- Poly(ethylene)
- Poly(styrene)
- Poly(vinylchloride)
- ...

Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST

Test on silicon

“Deep UV” photo-resist after wet etching of 120 Å of SiO<sub>2</sub> with HF

“Deep UV” photo-resist after wet etching of 1500 Å of SiO<sub>2</sub> with BOE

Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST

### **Conclusions and advantages**

- possibility of use of the “Deep UV” lithography also on levels requiring wet etchings
- easy integrability of the proposed solution in conventional process flows

**Luigi Di Dio - Catania CRD Technology Center - ST**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**